

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292768

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl.

C08L 75/04
//(C08L 75/04
C08L 29:10)

(21)Application number : 2002-104617

(71)Applicant : KYOWA YUKA CO LTD

(22)Date of filing : 08.04.2002

(72)Inventor : HOTTA KOJI
HOSOKAWA SHIGEO
WATANABE IZUMI
MURATA SHIGERU

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition having excellent releasability from molding machines, molding tools, or the like, without causing a blooming phenomenon.

SOLUTION: This resin composition contains a thermoplastic urethane resin and a polyalkenyl ether resin. The thermoplastic urethane resin preferably has a weight-average molecular weight of 30,000-1,000,000. The polyalkenyl ether resin preferably has a weight-average molecular weight of 500-3,000,000. The polyalkenyl ether resin is preferably contained in an amount of 0.1-50 wt.% based on the amount of the thermoplastic urethane resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(書誌+要約+請求の範囲)

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)
 (11)【公開番号】特開2003-292768(P2003-292768A)
 (43)【公開日】平成15年10月15日(2003. 10. 15)
 (54)【発明の名称】樹脂組成物
 (51)【国際特許分類第7版】

C08L 75/04
 //(C08L 75/04
 29:10)

【Fi】

C08L 75/04
 29:10

【審査請求】未請求

【請求項の数】4

【出願形態】OL

【全頁数】5

(21)【出願番号】特願2002-104617(P2002-104617)

(22)【出願日】平成14年4月8日(2002. 4. 8)

(71)【出願人】

【識別番号】000162607

【氏名又は名称】協和油化株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区大手町1丁目6番1号

(72)【発明者】

【氏名】堀田 耕司

【住所又は居所】三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社四日市研究所内

(72)【発明者】

【氏名】細川 茂生

【住所又は居所】三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社四日市研究所内

(72)【発明者】

【氏名】渡辺 泉

【住所又は居所】三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社四日市研究所内

(72)【発明者】

【氏名】村田 繁

【住所又は居所】三重県四日市市大協町二丁目3番地 協和油化株式会社四日市研究所内

【テーマコード(参考)】

4J002

【Fターム(参考)】

4J002 BE042 CK031 CK041 CK051 FD090 GC00 GG02 GM00 GN00

(57)【要約】

【課題】本発明の目的は、ブルーム現象を起こさず、成形機や金型等からの剥離性に優れる樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】本発明は、以下の[1]～[4]を提供する。

[1]熱可塑性ポリウレタン樹脂とポリアルケニルエーテル樹脂を含有する樹脂組成物。

[2]熱可塑性ポリウレタン樹脂の重量平均分子量が30,000～1,000,000である[1]記載の樹

脂組成物。

【3】ポリアルケニルエーテル樹脂の重量平均分子量が500～3,000,000である、【1】または【2】に記載の樹脂組成物。

【4】ポリアルケニルエーテル樹脂の量が、熱可塑性ポリウレタン樹脂の量に対して、0.1～50重量%である【1】～【3】のいずれかに記載の樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性ポリウレタン樹脂とポリアルケニルエーテル樹脂を含有する樹脂組成物。

【請求項2】熱可塑性ポリウレタン樹脂の重量平均分子量が30,000～1,000,000である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】ポリアルケニルエーテル樹脂の重量平均分子量が500～3,000,000である、請求項1または2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】ポリアルケニルエーテル樹脂の量が、熱可塑性ポリウレタン樹脂の量に対して、0.1～50重量%である請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械部品、自動車部品、ホース、チューブ、ベルト、フィルム、シート等の用途に有用である樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性ポリウレタン樹脂（以下、TPU樹脂と表現することもある）は、ポリエチレン樹脂等に代表される汎用樹脂に比較して、機械的強度、耐摩耗性、耐寒性等の力学物性に優れ、機械部品、自動車部品、ホース、チューブ、ベルト、フィルム、シート等の用途に有用である。

【0003】しかしながら、TPU樹脂は、成形機や金型の金属部分に対し強い粘着性を有するため、成形機や金型等からの剥離性に問題があった。一般的に成形機や金型からの剥離性を改善する手段としては、ポリエチレン系滑剤やモンタン酸エステル系滑剤を使用する方法が知られているが、これらの方法は、最終製品の表面上にワックス成分が滲み出すブルーム現象（表面に乳白色等の曇りや白い粉をふいたような状態を生じる現象）が起こり、外観上の美観を損ねるという問題点を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ブルーム現象を起こさず、成形機や金型等からの剥離性に優れる樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の[1]～[4]を提供する。

[1]熱可塑性ポリウレタン樹脂とポリアルケニルエーテル樹脂を含有する樹脂組成物。

[2]熱可塑性ポリウレタン樹脂の重量平均分子量が30,000～1,000,000である[1]記載の樹脂組成物。

[3]ポリアルケニルエーテル樹脂の重量平均分子量が500～3,000,000である、[1]または[2]に記載の樹脂組成物。

[4]ポリアルケニルエーテル樹脂の量が、熱可塑性ポリウレタン樹脂の量に対して、0.1～50重量%である[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂組成物。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられるTPU樹脂は、例えば、ポリエステルポリオール、ポリアミドポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール等の高分子ポリオールと多官能イソシアネートを公知の方法（WO96/09334等）に準じて、好ましくは100～300℃、より好ましくは、150～250℃で反応させることにより得ることができる。また、原料に低分子ポリオールを含んでいてもよい。全ポリオール中の水酸基の数に対して、イソシアネート基の数が、0.8～1.5当量（モル比）になるように、多官能イソシアネートが使用されるのが好ましい。

【0007】高分子ポリオールの好ましい具体例としては、(1)フタル酸、アジピン酸、マレイン酸等の多塩基酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等のグリコール、必要に応じて、トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオールを反応させて得られるポリエステルポリオール、(2)ポリオキシプロピレングリコール、ポリ(オキシプロピレン)ポリ(オキシエチレン)グリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、(3)ヘキサングリコールとジフェニルカーボネートを脱フェノール反応に付すことによって得られるポリカーボネートジオール等があげられる。前記の高分子ポリオールは、単独でまたは2種類以上を用いてもよい。

【0008】低分子ポリオールの好ましい具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等があげられる。前記の低分子ポリオールは、単独でまたは2種類以上を用いてもよい。多官能イソシアネートの好ましい具体例としては、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、m-またはp-フェニレンジイソシアネート、ポリメチルポリフェニルイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、トリス(4-イソシアネートフェニル)チオホスフェート、トリフェニルメタントリイソシアネート等があげられる。前記の多官能イソシアネートは、単独でまたは2種類以上を用いてもよい。

【0009】TPU樹脂の重量平均分子量は、30,000～1,000,000であるのが好ましく、40,000～200,000であるのがより好ましい。TPU樹脂の重量平均分子量が30,000以上であると本発明の樹脂組成物の機械的な物性(硬度等)等により優れ、TPU樹脂の重量平均分子量が1,000,000以下であると本発明の樹脂組成物の成形加工性により優れるので好ましい。

【0010】TPU樹脂は、市販品としても入手が可能であり、例えば、協和発酵工業株式会社等より購入が可能である。ポリアルケニルエーテル樹脂としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-ビニロキシエチルベンゾエート、2-アセトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシエチルビニルエーテル、ジエチル[2-(ビニロキシ)エチル]マロネート、3, 3, 3-トリス(エトキシカルボニル)プロピルビニルエーテル、2-ビニロキシエチルシンナメート、シクロヘキシルビニルエーテル、*n*-ヘキサデシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、4-フルオロブチルビニルエーテル、3-ブromoブチルビニルエーテル、4-エトキシブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル、イソプロピルプロペニルエーテル、*n*-ブチルプロペニルエーテル、イソブチルプロペニルエーテル、シクロヘキシルプロペニルエーテル、*n*-ヘキサデシルプロペニルエーテル、2-クロロエチルプロペニルエーテル等を単独でまたは2種以上用いて、公知の方法[高分子の合成・反応(1)、高分子学会編、242-276頁、共立出版、1995年、高分子合成の実験法、195-207頁、化学同人、1972年等、特公平7-2805号公報、特開平6-234805号公報等]等により、重合させて得られるポリアルケニルエーテル樹脂等があげられるが、中でもポリビニルエーテル樹脂が好ましく、さらには、エチルビニルエーテルまたはイソブチルビニルエーテルを原料に用いたポリアルケニルエーテル樹脂がより好ましく使用される。

【0011】ポリアルケニルエーテル樹脂の重量平均分子量は500～3,000,000であるのが好ましい。ポリアルケニルエーテル樹脂の重量平均分子量が500以上であると、本発明の樹脂組成物の、成形機や金型等からの剥離性により優れ、一方、重量平均分子量が3,000,000以下であると、本発明の樹脂組成物の成形加工性により優れるので好ましい。

【0012】本発明の樹脂組成物において、ポリアルケニルエーテル樹脂の量は、TPU樹脂の量に対して、0.1～50重量%であるのが好ましい。ポリアルケニルエーテル樹脂の量がTPU樹脂の量に対して、50重量%以下であると、本発明の樹脂組成物の機械的物性(硬度等)等により優れ、ポリアルケニルエーテル樹脂の量がTPU樹脂の量に対して、0.1重量%以上であると、成型機や金型等からの剥離性により優れる。

【0013】本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料、導電性付与剤、帯電防止剤、染料、酸化防止剤、光劣化防止剤、滑剤、防かび剤等を含含有していてもよく、その含有量は、それぞれ0.01～5重量%であるのが好ましい。本発明の樹脂組成物は、例えば、TPU樹脂とポリアルケニルエーテル樹脂を、オープンロール、密閉式混練機、押し出し式混練機等により加熱混練(好ましくは150～300℃)により混合することにより得ることができる。

【0014】本発明の樹脂組成物は、公知の方法(プラスチック成形加工入門、59～78頁、日刊工業新聞社、昭和57年3月1日発行等)に準じて、熱成形加工または溶剤に溶かして塗布あるいは積層することにより、機械部品、自動車部品、ホース、チューブ、ベルト、フィルム、シート等として、使用することができる。本発明の樹脂組成物は、ブルーム現象を起こさず、成形機や金型等からの剥離性に優れ、また、機械的物性にも優れる樹脂組成物である。

【0015】

【実施例】参考例1: イソブトキシエチルクロライドの合成 1.0mol/lのイソブチルアルケニルエーテルのトルエン溶液70mlに、0℃で塩化水素ガスを30分間吹き込み、イソブトキシエチルクロライドを定量的に得た。

【0016】参考例2: ポリイソブチルアルケニルエーテル樹脂の合成 三方コックをつけた反応器にイソブチルアルケニルエーテル0.25molを加えた後、トルエン370mlを加えた。この溶液に、参考例1で得られたイソブトキシエチルクロライド0.15mmolを含むトルエン溶液0.15mlと、四臭化スズ0.125mmolを含むトルエン溶液5mlとを-78℃で添加し、十分に攪拌した。攪拌50分後、この重合溶液にメタノール10mlを添加して重合を停止させた。この溶液をヘキサンで希釈後、塩酸水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄後、溶媒を留去し、ポリイソブチルビニルエーテルホモポリマー約25gを回収した。このときのイソブチルビニルエーテルの重量平均分子量は約13万(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定)であった。

【0017】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる重量平均分子量等の測定は、以下の条件下で行った。

(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析条件)

検出器:RIおよびUVカラム:Shodex K-805L(昭和電気株式会社製)×3カラムオープン:40℃展開溶媒:クロロホルム、流速 1.0ml/分内部標準物質:ポリスチレン【0018】実施例1TPU樹脂(Estane58887、Noveon社製)47.5g、参考例2で製造したポリイソブチルビニルエーテル樹脂2.5gおよびカーボンブラック(ダイヤブラックH、三菱化学株式会社製)0.5gを、株式会社東洋精機製作所製 ラボプラストミル試験機(モデル 30C150)を用いて、混練温度180℃、混練速度50rpm、予熱1分、混練時間5分、の条件で混練した。混練時、成形機の金属表面への樹脂の付着はなかった。得られた混練物を株式会社神藤金属工業所製 圧縮成形機(型番 SF A37)を用いて、成形温度約200℃で圧縮成形し、厚さ約1mmのシートを得た。前記のシートに、ブルーム現象は認められなかった。

【0019】実施例2TPU樹脂(Estane58887、Noveon社製)42.5g、参考例2で製造したポリイソブチルビニルエーテル樹脂7.5gおよびカーボンブラック(ダイヤブラックH、三菱化学株式会社製)0.5gを用いた以外は、実施例1と同様の手法を用いてシートを得た。実施例2において、ラボプラストミル試験機を用いた混練の際、成形機の金属表面への樹脂の付着はなく、また、シートに、ブルーム現象は認められなかった。

【0020】比較例1TPU樹脂(Estane58887、Noveon社製)50.0gおよびカーボンブラック(ダイヤブラックH、三菱化学株式会社製)0.5gを用いた以外は、実施例1と同様の手法を用いてシートを得た。比較例1においては、ラボプラストミル試験機を用いた混練の際、成形機の金属表面へ樹脂が強く付着していた(金属表面から容易に樹脂が剥がれない状況であった)、また、シートに、ブルーム現象は認められなかった。

【0021】比較例2TPU樹脂(Estane58887、Noveon社製)50.0g、滑剤(Acrawax C、LONZA社製、モンタン酸エステル系滑剤)0.5gおよびカーボンブラック(ダイヤブラックH、三菱化学株式会社製)0.5gを用いた以外は、実施例1と同様の手法を用いてシートを得た。比較例2においては、ラボプラストミル試験機を用いた混練の際、成形機の金属表面への樹脂の付着はなかったが、得られたシートに、ブルーム現象が認められた。

【0022】比較例3TPU樹脂(Estane58887、Noveon社製)50.0g、滑剤(Licowax E、クラリアント・ジャパン株式会社製、ステアリン酸エステル系滑剤)1.0gおよびカーボンブラック(ダイヤブラックH、三菱化学株式会社製)0.5gを用いた以外は、実施例1と同様の手法を用いてシートを得た。比較例3においては、ラボプラストミル試験機を用いた混練の際、成形機の金属表面への樹脂の付着はなかったが、得られたシートに、ブルーム現象が認められた。

【0023】実施例1、2、比較例1～3で製造した組成物の成型機の金属表面への付着およびシートの表面のブルーム現象について、以下の表1に、(各組成物の原料組成とともに)示す。

【0024】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
TPU樹脂 (Estane 58887)	47.5	42.5	50.0	50.0	50.0
ポリイソブチルビニルエーテル樹脂 (参考例2で製造)	2.5	7.5	—	—	—
Acrawax C	—	—	—	0.5	—
Licowax E	—	—	—	—	1.0
カーボンブラック	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
金属表面への樹脂の付着*	なし	なし	あり	なし	なし
ブルーム現象	なし	なし	なし	あり	あり

表中の数値は、gを表す。

*なし；成形機の金属表面から樹脂がへら等で容易に剥がれる

あり；成形機の金属表面から樹脂がへら等で容易に剥がれず、
金属ブラシ等で強くこすらないと、樹脂は剥がれない

【0025】本発明の樹脂組成物がブルーム現象を起こさず、成形機や金型等からの剥離性に優れる樹脂組成物であることがわかる。

【0026】

【発明の効果】本発明により、ブルーム現象を起こさず、成形機や金型等からの剥離性に優れる樹脂組成物が提供される。